

лончатými структурами, симметрия которых является весьма чувствительной к присутствию атомов ванадия. В рамках изучения структур сложных оксидов подгруппы хрома с колонками $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{+8n}$ также была исследована часть системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Мольное соотношение Bi/Cr оставлено тем же – от 1.2 до 3, а содержание ванадия варьировалось от 2 до 8%.

Образцы синтезировали по стандартной керамической технологии из оксидов висмута, хрома и ванадия в диапазоне температур 400–650°C и аттестовали рентгенографически. В зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси выявлены разнообразные хроматы висмута. Установлено, что ванадий встраивается в решетку хроматов висмута. Определены структурные параметры некоторых соединений.

Методом лазерной дифракции выполнено определение размеров зерен порошков. Средний размер частиц находится в пределах 5–10 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы»

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПО СИММЕТРИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ СТРУКТУР СОСТАВА ABX_3 .

Коваленко О.А., Хридохин Н.А.

Тюменский Государственный Университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Основной задачей современной кристаллохимии является создание моделей, необходимых для изучения природы связи между химическим составом, атомной структурой и физико-химическими свойствами кристаллов. Перспективной областью структурной неорганической химии является графическая систематизация структурной информации, построение структурных карт и прогнозирование на этой основе структур неизученных соединений. Наиболее сложный аспект проблемы – выбор критерия систематизации и системы координат, дающих наиболее полное разделение структур и их компактное расположение на структурной карте.

Целью данной работы является систематизация структур состава ABX_3 по симметрическим характеристикам, построение и анализ структурных карт в плане подбора наиболее адекватных координатных систем.

При изучении симметрии структур общей формулы ABX_3 , были рассмотрены соединения, представляющие собой комплексные галогениды или оксиды. Исходя из природы катионов рассматриваемых со-

единений, было предложено выделить два типа солей: простые и сложные (двойные) соли. Было предложено провести разграничение, основываясь на разнице степеней ионности связей $(B - X) - (A - X)$. Для оценки степени ионности связи было использовано уравнение, предложенное Полингом в 1933 году: $\varepsilon(AB) : \varepsilon(AB) = 1 - \xi = 1 - \exp(-\Delta\chi^2/4)$ [1].

Для рассматриваемых соединений была рассчитана разница степеней ионности связей $B - X$ и $A - X$. В результате чего, было выяснено, что двойные соли располагаются в большинстве случаев ниже 25%, ввиду похожего характера связей $A-X$ и $B-X$ и сравнимых ЭО катионов A и B . Для простых солей наблюдается более существенная разница в ионности связей между катионами A и B и анионом, что можно объяснить значениями электроотрицательности катиона B по своей величине более приближенными к ЭО аниона X , чем катиона A . Для построения карт (расчет координат и визуализация) использован стандартный пакет Microsoft Office XP, включающий в себя Excel, а также программа Origin. Для расчетов применялась система ионных радиусов и система ЭОЭ по Полингу. Соединения ABX_3 (простые и двойные соли) были систематизированы по категориям симметрии (низшая, средняя, высшая), с целью чего построены структурные карты в следующих координатах:

- 1) Размерная: $r_A/r_X - r_B/r_X$
- 2) По типу Годовикова: $\Delta(E_i/r_i) - r_A/r_X$
- 3) $K_{AB}(\chi) - r_A/r_B$,

где $r_e^2 = (r_{AX} + r_{BX})^2 = (r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 2(r_A + r_X)(r_B + r_X)$ – равновесное катион – катионное расстояние.

- 4) $K_{AB}(E_i) - r_A/r_B$

В результате анализа построенных структурных карт (полнота разделения структур и компактность группировки элементов), установлено, что наиболее адекватными структурными картами являются карты, в координатах которых используется обобщенный силовой параметр, учитывающий соотношении силы и энергии электростатического взаимодействия. В сравнение простых солей и двойных обнаружено, что в случае простых солей, симметрические характеристики работают хуже, чем для двойных.

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Под ред. Степина Б. Д. – М.: Химия, 1987.